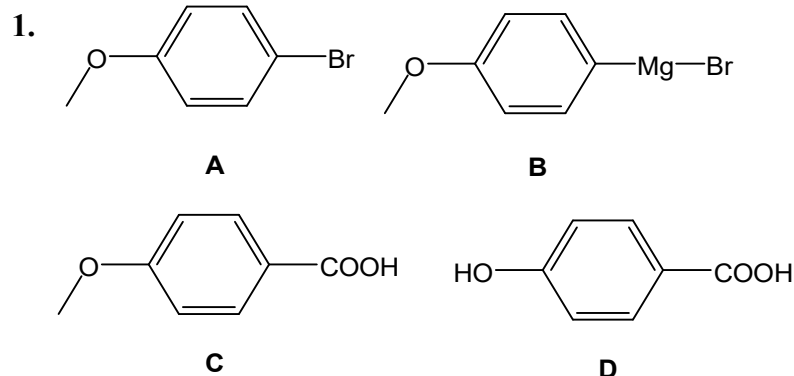


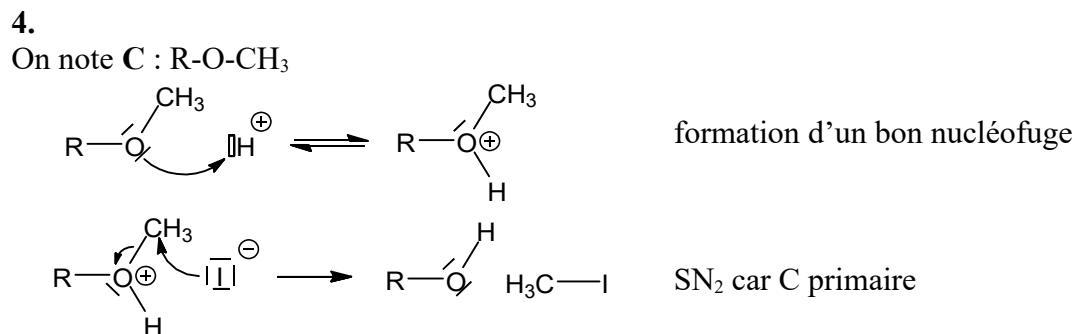
TD n°11 – CORRECTION
ORGA4 – PROTECTION DE GROUPES CARACTÉRISTIQUES

Correction Exercice ORGA4-1 : Préparation de l'acide 4-hydroxybenzoïque



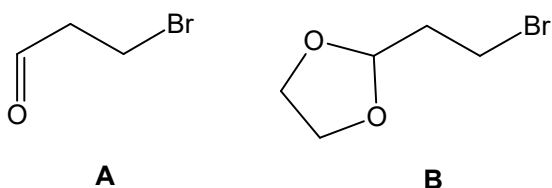
2.
Protection : 1^{re} étape
Déprotection : C → D

3.
 La fonction **phénol** est **protégée sous forme d'éther oxyde**.
 En effet, la présence d'un hydrogène protique est incompatible avec la formation de l'organomagnésien **B**.



Correction Exercice ORGA4-2 : Synthèse d'un terpène

1.

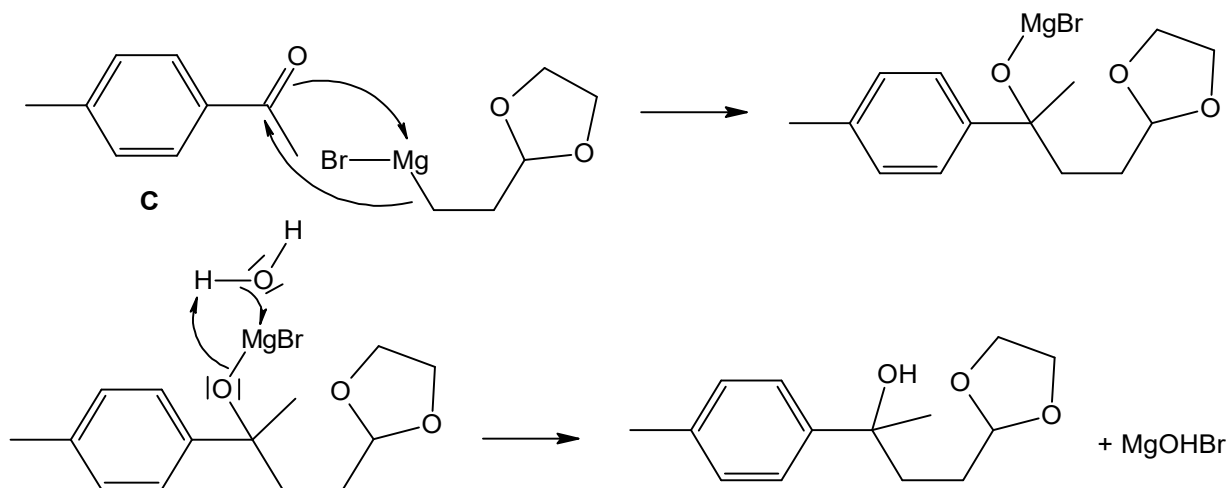
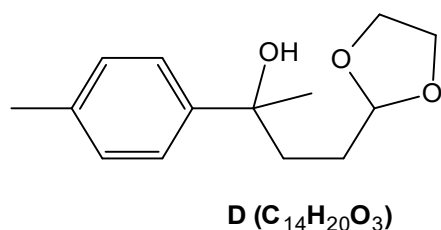


Le passage de **A** à **B** est **renversible**.

Il se produit en présence de $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ et sous **catalyse acide (APTS)**.

Pour déplacer l'équilibre dans le sens de production de **B**, on utilise un montage **Dean-Stark** qui permet de retirer l'eau au fur et à mesure de sa formation.

2.



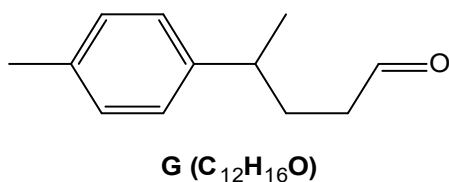
On réalise une hydrolyse prudente (avec un milieu pas trop acide comme NH_4^+ par exemple) afin de **conserver la fonction acétal**.

3.

On forme le **mésylate** (action de MsCl) puis on réalise une **élimination avec Et_3N** .

Rem : cette voie est préférable à la déshydratation en milieu acide qui pourrait déprotéger l'acétal.

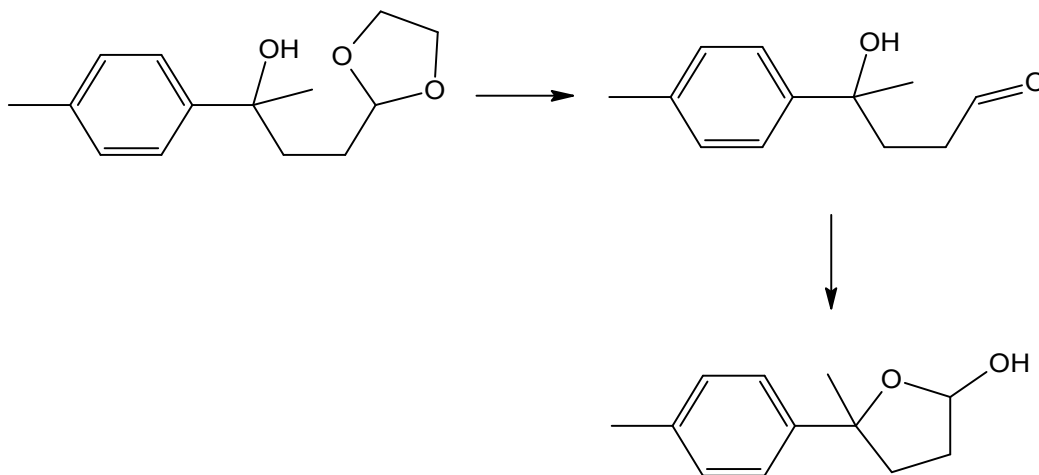
4.



5.

On forme le dioxolane afin de protéger la fonction aldéhyde de **A** pour pouvoir former l'organomagnésien et l'addition nucléophile sur **C**.

La protection est conservée jusqu'en **F** car la fonction alcool de **D** pourrait former un hémiacétal cyclique si on déprotège trop tôt, en milieu acide.

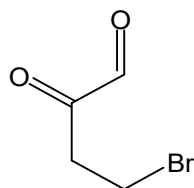


Correction Exercice ORGA4-3 : Protections orthogonales de la fonction -OH

1.

Le réactif de Sarrett n'est pas sélectif des alcools primaires vis à vis des alcools secondaires.

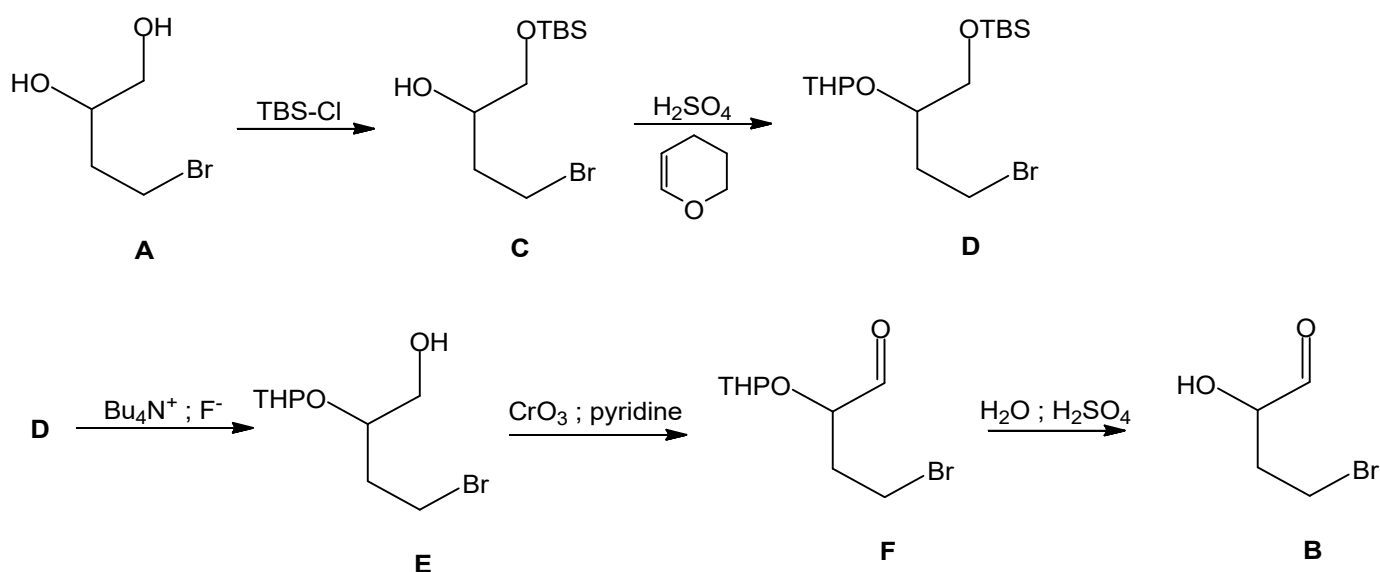
On obtiendrait :



2.

Le TBS-Cl est très encombré ce qui le rend sélectif des alcools primaires, contrairement au TMS-Cl qui peut réagir sur toutes les classes d'alcools.

3.



A → C : on protège sélectivement la fonction alcool primaire avec TBS-Cl.

C → D : on protège l'autre fonction alcool

Il n'est pas possible d'utiliser Bn-Br car les conditions de formation ne sont pas compatibles avec la liaison C-Br de C. L'alcoolate formé après réaction de l'ion hydruure pourrait réagir en SN intramoléculaire ou en SN avec une autre molécule.

Il n'est pas non plus possible d'utiliser AcOH car les conditions de déprotection avec OH⁻ sont incompatibles avec la liaison C-Br de C. Il pourrait se produire une SN qui formerait un alcool.

Il n'est pas possible d'utiliser TMS-Cl car il ne serait pas possible de déprotéger sélectivement une seule des deux protections silylées.

D → E : on déprotège sélectivement la fonction alcool primaires

E → F : on oxyde la fonction alcool primaire en aldéhydes

F → B : on déprotège l'autre fonction alcool